

Europäisches Patentamt

⑯

European Patent Office

Office européen des brevets

⑯ Veröffentlichungsnummer:

0060471

A1

⑯

## EUROPÄISCHE PATENTANMELDUNG

㉑ Anmeldenummer: 82101775.3

㉑ Int. Cl.<sup>3</sup>: A 01 N 43/90, C 07 D 487/04

㉒ Anmeldetag: 06.03.82

㉓ Priorität: 13.03.81 DE 3109551

㉔ Anmelder: RIEDEL-DE HAEN AKTIENGESELLSCHAFT,  
Wunstorfer Strasse 40, D-3016 Seelze 1 (DE)

㉕ Veröffentlichungstag der Anmeldung: 22.09.82  
Patentblatt 82/38

㉖ Erfinder: Gattner, Hans, Dr., Harrenhorst 15, D-3052 Bad  
Nenndorf (DE)  
Erfinder: Wagner, Karl, Dr., Lindenstrasse 7,  
D-3016 Seelze (DE)

㉗ Benannte Vertragsstaaten: AT BE CH DE FR GB IT LI NL

㉘ Vertreter: Meyer-Dulheuer, Karl-Hermann, Dr. et al,  
HOECHST Aktiengesellschaft Zentrale Patentabteilung  
Postfach 80 03 20, D-6230 Frankfurt/Main 80 (DE)

㉙ Mikrobiqid und seine Verwendung.

㉚ Als wirksames Agens eines Mikrobiqzids, das insbesondere das Wachstum von Bakterien hemmt, ist Tetramethylolglykولuril (TMGU) sehr gut geeignet. Es ist vorteilhaft, das Mikrobiqid in Form einer Flüssigkeit oder Paste einzusetzen, da es insbesondere zum Konservieren von flüssigen oder pastösen Materialien dient. TMGU wird gegebenenfalls in Kombination mit einem üblichen Fungizid angewendet. TMGU wird in bekannter Weise durch Umsetzung von Glykولuril mit Formaldehyd hergestellt.

EP 0060471 A1

Mikrobiocid und seine Verwendung

Die Erfindung bezieht sich auf ein Mikrobiocid auf der Basis eines Harnstoffderivats und seine Verwendung als technisches Konservierungsmittel.

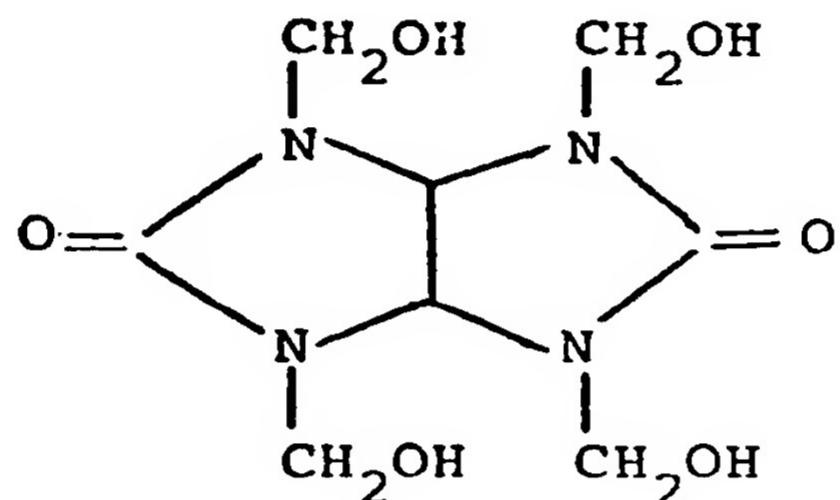
- 5 Es ist bekannt, daß Formaldehyd und formaldehydhaltige Additionsverbindungen mikrobiocid wirksam sind und für Konservierungszwecke eingesetzt werden. So werden insbesondere Kondensationsprodukte von Formaldehyd mit Oxyalkylaminen als Desinfektions- und Konservierungsmittel für Bohrölémulsionen verwendet (vgl. deutsche Patentschrift 1 148 706 = britische Patentschrift 920 301), und die bakterizide Wirkung von N-Methylolverbündungen halogenierter Carbonsäureamide wird zum Desinfizieren und Konservieren von Wachsen, Ölen, Pasten, wäßrigen Dispersionen und Emulsionen ausgenutzt (vgl. deutsche Auslegeschrift 1 203 916 = US-Patentschrift 3 328 240). Ferner ist das Umsetzungsprodukt von Benzylalkohol und Formaldehyd als mikrobiocides Mittel bekannt, das sich zur Konservierung von Bohrölémulsionen, Dispersionfarben und Wachsemulsionen eignet (vgl. deutsche Auslegeschrift 1 642 026 = britische Patentschrift 1 212 728). Ein weiteres Konservierungsmittel, insbesondere für technische Zwecke, basiert auf einem Addukt aus Formaldehyd und einem Glykol; dieses Addukt wird in Kombination mit 2-Methyl-3-oxo-5-chlor-thiazolin-(1,2) und Dimethylolharnstoff angewendet (vgl. deutsche Offenlegungsschrift 2 800 766 = britische Patentschrift 2 011 790).
- Aufgabe der Erfindung ist die Bereitstellung eines mikrobiociden Mittels auf der Basis eines Harnstoffderivats, das vor allem gegenüber Bakterien ein breites Wirkungsspektrum aufweist und insbesondere in flüssiger oder pastöser Form anwendbar ist.

Die Erfindung betrifft ein Mikrobiocid, das durch einen Gehalt an Tetramethylolglykouril gekennzeichnet ist.

Ferner betrifft die Erfindung die Verwendung eines  
5 Mikrobiocids, das Tetramethylolglykouril enthält, zum Konservieren von technisch genutzten, flüssigen oder pastösen Materialien.

Tetramethylolglykouril (TMGU) ist ein Derivat von Diurey-  
10 lenethan und hat die Formel:

15



20 Es wird hergestellt durch Umsetzung von Glykouril mit Formaldehyd oder einer Formaldehyd abgebenden Verbindung, vorzugsweise Paraformaldehyd. Die Umsetzung wird in wässrigem Medium bei einem pH-Wert von 8 bis 10 durchgeführt. Die Reaktionstemperatur liegt im Bereich von 10 bis 90°C,  
25 vorzugsweise 40 bis 70°C. Das Molverhältnis von Glykouril zu Formaldehyd beträgt 1:3,8 bis 1:4,2, vorzugsweise 1:4. TMGU ist eine weiße, kristalline Festsubstanz mit einem Schmelzpunkt von 136 °C, die gut wasserlöslich ist (vgl. Journal of Coatings Technology, Vol. 51 (1979), Seite 102).

Das erfindungsgemäße Mikrobiocid hat - je nach Anwendungsgebiet - einen Gehalt an TMGU von 0,05 bis 99,9 Gewichtsprozent, vorzugsweise 5 bis 90 Gewichtsprozent.  
35 Es weist zweckmäßigerweise eine flüssige oder pastöse Konsistenz auf.

Zur Herstellung der Flüssigkeit oder der Paste dient Wasser als Verdünnungsmittel. Im Falle einer wässrigen Lösung, die vorzugsweise einen TMGU-Gehalt von 40 bis 70 Gewichtsprozent aufweist, liegt der pH-Wert im 5 Bereich von 4 bis 10, vorzugsweise von 5 bis 9. Die Paste enthält vorzugsweise ein Verdickungsmittel, insbesondere einen Celluloseether, z.B. Methylcellulose, Hydroxylethylcellulose oder Hydroxypropylcellulose, oder einen Celluloseester, z.B. Carboxymethylcellulose, oder 10 Polyvinylalkohol, Polyvinylpyrrolidon oder Polyethylen-glykol. Die Menge des Verdickungsmittels beträgt 0,2 bis 5 Gewichtsprozent, vorzugsweise 0,5 bis 2 Gewichtsprozent (bezogen auf das Mikrobiqid); sie ist von der Art des jeweils verwendeten Verdickungsmittels und der 15 Wirkstoffen abhängig.

Besonders vorteilhaft ist die Anwendung des erfindungsgemäßen Mikrobiqid, wenn das Tetramethylolglykouril in Kombination mit einem üblichen Fungizid vorliegt. Das 20 Gemisch besteht normalerweise aus 30 bis 99 Gewichtsprozent Tetramethylolglykouril und 70 bis 1 Gewichtsprozent eines Fungizids, vorzugsweise aus 40 bis 97 Gewichtsprozent Tetramethylolglykouril und 60 bis 3 Gew.-% eines Fungizids. Das Gemisch enthält gegebenenfalls 25 auch mehrere verschiedene Fungizide.

Als Fungizid eignet sich insbesondere eine organische Zinkverbindung, ein Thiuramderivat, ein Benzimidazol-derivat, ein Isothiazolderivat oder ein Pyridin-N-oxid-30 Derivat. Beispiele hierfür sind Zink-(N,N-dimethyl-di-thiocarbamat), Zink-bis-(2-mercaptopyridin-N-oxid), Tetramethylthiuramdisulfid, 2-Methoxycarbonylaminobenz-imidazol, Benz-isothiazol-3-on, 2-Methyl-isothiazolin-3-on, 5-Chlor-2-methyl-isothiazolin-3-on und Natrium-2-35 mercaptopyridin-N-oxid.

Das wesentliche Merkmal der Erfindung beruht auf der antibakteriellen Wirkung von Tetramethylolglykouril, die sich durch Bestimmung der minimalen Hemmkonzentrationen (MHK-Werte) messen läßt. Die MHK-Werte sind die 5 geringsten Gewichtskonzentrationen an TMGU, bei denen das Wachstum der Testkeime vollständig gehemmt wird. Zu ihrer Ermittlung werden je 10 ml Standard-I-Nährbouillon in sterilen Reagenzgläsern mit abgestuften Mengen TMGU versetzt, und das Nährmedium wird anschließend mit 10 24 h alten Bouillon-Bakterienkulturen beimpft. In jedes Reagenzglas werden 2 Millionen Keime gegeben. Die Kulturen werden 48 h lang bei einer Temperatur von 36°C bebrütet (vgl. auch Nägeke-Tepper, Einführung in die mikrobiologischen Arbeitsmethoden, Gustav Fischer Verlag 1979, Seiten 109 und 110). Die MHK-Werte von Tetramethylolglykouril gegenüber üblichen Bakterien betragen 0,05 Gewichtsprozent (bezogen auf die Nährbouillon).

Das erfindungsgemäße Mikrobiozid wird zum Konservieren 20 von technisch genutzten, flüssigen oder pastösen Materialien verwendet. Als zu konservierende Substrate eignen sich beispielsweise wässrige Lösungen, wässrige Dispersionsfarben, Klebstoffe, Wachse, Fette und Öle.

25 Durch die folgenden Beispiele wird die Erfindung näher erläutert. Prozentangaben beziehen sich jeweils auf das Gewicht.

Beispiel 1

21,4 kg Wasser werden mit Natronlauge (32-prozentig) auf einen pH-Wert von 9,5 eingestellt. In diese alkalische  
5 Lösung werden unter Röhren 14,2 kg Glykouril und 12 kg Paraformaldehyd eingetragen, und die erhaltene Suspension wird 2 Stunden lang auf eine Temperatur von 70°C erwärmt. Man erhält eine klare gelbliche Lösung mit einer Dichte von 1,23 g/cm<sup>3</sup> und einem pH-Wert von 7,5. Die Lösung ent-  
10 hält 55 Prozent TMGU.

Beispiel 2

9 kg der nach Beispiel 1 erhaltenen Lösung werden mit 1 kg  
15 einer wässrigen Lösung, die 3,5 % 2-Methyl-isothiazolin-3-on und 10,4 % 5-Chlor-2-methyl-isothiazolin-3-on enthält, gemischt. Die resultierende klare gelbliche Lösung wird mit Salzsäure (7,3-prozentig) auf einen pH-Wert von 5,5 eingestellt; die Lösung hat einen TMGU-Gehalt von  
20 49,5 Prozent.

Beispiel 3

9,6 kg der nach Beispiel 1 erhaltenen Lösung werden unter  
25 Röhren mit 0,4 kg Benzothiazol-3-on vermischt, und die erhaltene Suspension wird mit Natronlauge auf einen pH-Wert von 9 eingestellt. Nach 2stündigem Röhren der Suspension erhält man eine klare bräunliche Lösung mit einem TMGU-Gehalt von 52,8 Prozent.  
30

Beispiel 4

3,7 kg Wasser werden mit 0,15 kg Natriumhexametaphosphat und 0,15 kg Methylcellulose vermischt, und das Gemisch  
35 wird 30 Minuten lang gerührt. Dann werden 6 kg 2-Methoxy-carbonylamino-benzimidazol portionsweise unter Röhren in das Gemisch eingetragen. Die erhaltene Suspension wird mit 6 kg der nach Beispiel 1 erhaltenen Lösung vermischt,

und man erhält eine gießfähige Paste mit einem TMGU-Gehalt von 20,6 Prozent.

Beispiel 5

5

3,7 kg Wasser werden mit 0,15 kg Natriumhexametaphosphat und 0,15 kg Methylcellulose vermischt, und das Gemisch wird 30 Minuten lang gerührt. Dann werden 4 kg Zink-N,N-dimethyldithiocarbamat portionsweise unter Rühren in das 10 Gemisch eingetragen. Die erhaltene Suspension wird mit 6 kg der nach Beispiel 1 erhaltenen Lösung und danach mit 2 kg feingemahlenem Calciumcarbonat vermischt. Man erhält eine gießfähige Paste mit einem TMGU-Gehalt von 20,6 Prozent.

15

Anwendungsbeispiel

In einer Standard-I-Nährbouillon werden die MHK-Werte des Tetramethylolglykolurils (TMGU) und des Dimethylolharnstoffs (DMH) als Vergleichssubstanz für verschiedene Testkeime ermittelt. Die Prüfergebnisse sind aus der nachstehenden Tabelle ersichtlich.

25

Testkeim	MHK - Wert ( % )	
	TMGU	DMH
Bacillus subtilis	0,05	0,1
Escherichia coli	0,05	0,05
Pseudomonas aeruginosa	0,05	0,2
Staphylococcus aureus	0,05	0,1

30

PATENTANSPRÜCHE:

1. Mikrobiqid, gekennzeichnet durch einen Gehalt an Tetramethylolglykouril.
- 5 2. Mikrobiqid nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß der Gehalt an Tetramethylolglykouril 0,05 bis 99,9 Gewichtsprozent beträgt.
- 10 3. Mikrobiqid nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß es eine flüssige oder pastöse Konsistenz aufweist.
- 15 4. Mikrobiqid nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß das Tetramethylolglykouril im Gemisch mit einem üblichen Fungizid vorliegt.
- 20 5. Mikrobiqid nach Anspruch 4, dadurch gekennzeichnet, daß das Gemisch aus 60 bis 95 Gewichtsprozent Tetramethylolglykouril und 40 bis 5 Gewichtsprozent des Fungizids besteht.
- 25 6. Mikrobiqid nach Anspruch 4, dadurch gekennzeichnet, daß das Fungizid eine organische Zinkverbindung, ein Thiuramderivat, ein Imidazolderivat, ein Isothiazolderivat oder ein Pyridin-N-oxid-Derivat ist.
7. Verwendung von Tetramethylolglykouril als Mikrobiqid.
8. Verwendung des Mikrobioids nach Anspruch 1 zum Konservieren von flüssigen oder pastösen Materialien.



Europäisches  
Patentamt

# EUROPÄISCHER RECHERCHENBERICHT

0060471  
Nummer der Anmeldung

EP 82 10 1775

## EINSCHLÄGIGE DOKUMENTE

Kategorie	Kennzeichnung des Dokuments mit Angabe, soweit erforderlich der maßgeblichen Teile	Betrifft Anspruch	KLASSIFIKATION DER ANMELDUNG (Int. Cl. 3)
D, A	DE-B-1 203 916 (BAYER) * Insgesamt *	1	A 01 N 43/90 C 07 D 487/04
D, A	DE-B-1 148 706 (SCHUELKE & MAYR) * Insgesamt *	1	
A	US-A-3 437 419 (S. COHEN, E.G. SHAY) * Anspruch 1 *	1	
-----			RECHERCHIERTE SACHGEBIETE (Int. Cl. 3)
			A 01 N
Der vorliegende Recherchenbericht wurde für alle Patentansprüche erstellt.			
Recherchenort DEN HAAG	Abschlußdatum der Recherche 10-06-1982	Prüfer FLETCHER A.S.	
X : von besonderer Bedeutung allein betrachtet Y : von besonderer Bedeutung in Verbindung mit einer anderen Veröffentlichung derselben Kategorie A : technologischer Hintergrund O : nichtschriftliche Offenbarung P : Zwischenliteratur T : der Erfindung zugrunde liegende Theorien oder Grundsätze	E : älteres Patentdokument, das jedoch erst am oder nach dem Anmelde datum veröffentlicht worden ist D : in der Anmeldung angeführtes Dokument L : aus andern Gründen angeführtes Dokument & : Mitglied der gleichen Patentfamilie, übereinstimmendes Dokument		

